

BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAY 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 01 772.7

Anmeldetag:

18. Januar 2002

Anmelder/Inhaber:

Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amor-
phem Silicium**IPC:**

C 01 B 33/021

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

AMUNKE

100-000000

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17. Januar 2002

10

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium beschrieben, bei dem SiO_2 oder Silikate mit Fluorwasserstoff zu SiF_4 umgesetzt werden. Das erhaltene SiF_4 wird mit einem Alkalimetall zu Si und AF reduziert. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem wenig bzw. gar keine Nebenprodukte anfallen und die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17. Januar 2002

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium mit den folgenden Schritten:

15

a. Umsetzen von SiO_2 oder Silikaten mit Fluorwasserstoff (HF) oder einem Alkalimetallfluorid (AF) und Schwefelsäure zu SiF_4 unter Freisetzung von H_2O ;

20

b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen SiF_4 mit einem Alkalimetall (A) zu Si und AF;

25

c. Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF mit Schwefelsäure zu HF und A_2SO_4 ;

d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt a. zur Gewinnung von SiF_4 ;

30

e. Umsetzen des gemäß Schritt c. erhaltenen A_2SO_4 zu ACl und Erdalkalimetallsulfat und Gewinnen von A

aus ACl , das als Alkalimetall (A) in Schritt b. eingesetzt wird, sowie von Schwefelsäure aus dem Erdalkalimetallsulfat, die in Schritt c. eingesetzt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das gemäß Schritt a. erzeugte Wasser elektrolytisch in O_2 und H_2 aufspaltet.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den gewonnenen H_2 zur Herstellung von HCl (Chlorwasserstoff) einsetzt, der mit einem Erdalkalimetall-oxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen A_2SO_4 zur ACl -Gewinnung verwendet wird.

15

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Schritt c. verwendete Schwefelsäure durch Umsetzung des gemäß Schritt e. erhaltenen A_2SO_4 mit einem Erdalkalimetallchlorid zu einem Erdalkalimetallsulfat und Aufspalten des Erdalkalimetallsulfates in ein Erdalkalimetalloxid und SO_2 und O_2 sowie Umsetzung von SO_2 und O_2 mit Wasser herstellt.

20

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetall Calcium ist.

30

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das gemäß Schritt e. erhaltene A_2SO_4 mit einem Erdalkalimetallchlorid zu einem

100102
Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5 Anwaltsakte: Dn-2692

Düsseldorf, 17. Januar 2002

Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium.

Es ist bekannt, Silicium durch Metallothermie, d. h. durch
15 Reduktion des Dioxids (oder von Si-Halogeniden) mit Magnesium oder Aluminium, herzustellen. In der Technik reduziert man Quarz oder Quarzite mit Hilfe von Kohle in elektrischen Lichtbogenöfen. Reines Silicium wird nach Reduktion von
20 Chlorsilanen mittels H_2 u. a. durch Zonenschmelzen oder verschiedene Verfahren der Einkristall-Züchtung erhalten. Ferner ist die Herstellung von elementarem Silicium durch Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit metallischem Kalium bekannt.

25 In der deutschen Patentanmeldung 101 21 477.4 wurde bereits die Umsetzung von SiO_2 und/oder Silikaten einschließlich Fluorosilikaten mit Flussäure zu SiF_4 und hieraus die Gewinnung von Si vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren können sämtliche SiO_2 -Quellen eingesetzt werden, wobei die Verunreinigungen nicht stören, da eine „Selbstreinigung“ durch
30 SiF_4 -Kondensation stattfindet. Aus dem gewonnenen SiF_4 kann

1001025
Si vorzugsweise thermolytisch, katalytisch oder durch Metallreduktion zu Si umgesetzt werden.

5 Ferner wird in dieser Veröffentlichung die Reduktion von SiO_2 und/oder Silikaten mit Kohlenstoff zu Si und die elektrolytische Umsetzung von SiO_2 und/oder Silikaten zur Gewinnung von Si vorgeschlagen.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, amorphem Silicium anzugeben, das einen in sich geschlossenen Produktionsprozeß darstellt, bei dem möglichst wenig Nebenprodukte anfallen und bei dem die für die Umsetzung benötigten Reaktionsteilnehmer weitgehend aus den Edukten des Verfahrens gewonnen werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten gelöst:

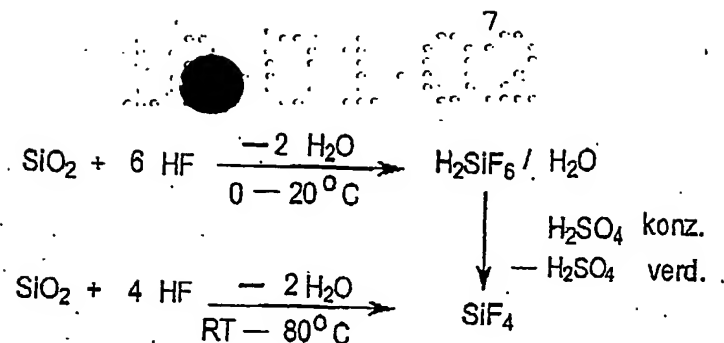
- 20 a. Umsetzen von SiO_2 oder Silikaten mit Fluorwasserstoff (HF) oder einem Alkalimetallfluorid (AF) und Schwefelsäure zu SiF_4 unter Freisetzung von H_2O ;
- 25 b. Umsetzen des gemäß Schritt a. erhaltenen SiF_4 mit einem Alkalimetall (A) zu Si und AF;
- c. Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF mit Schwefelsäure zu HF und A_2SO_4 ;
- 30 d. Verwenden des gemäß Schritt c. erhaltenen HF in Schritt a. zur Gewinnung von SiF_4 ; und

6

e. Umsetzen des gemäß Schritt c. erhaltenen A_2SO_4 zu ACl und Erdalkalimetallsulfat und Gewinnen von A aus ACl , das als Alkalimetall (A) in Schritt b. eingesetzt wird, sowie von Schwefelsäure aus dem Erdalkalimetallsulfat, die in Schritt c. eingesetzt wird.

Man erkennt ohne weiteres, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die für die Umsetzung von SiO_2 zu Si benötigten Substanzen Fluorwasserstoff (HF) und Alkalimetall (A) sowie die zum Aufspalten des gemäß Schritt b. gewonnenen AF benötigte Schwefelsäure aus den Edukten des Verfahrens selbst gewonnen werden. Es liegt somit ein in sich geschlossener Produktionsprozeß (Kreislauf) vor, bei dem (eine weitere Aufarbeitung von entstehenden Nebenprodukten gemäß speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorausgesetzt) keine Nebenprodukte anfallen und sämtliche Edukte im Recyclingverfahren zurückgewonnen werden, wenn man quantitative Ausbeuten der einzelnen Reaktionen voraussetzt und Aufarbeitungsverluste nicht berücksichtigt.

Das für die Herstellung von Si benötigte Basismaterial SiO_2 (Siliciumdioxid) kann aus auf der Erde vorhandenen SiO_2 -Quellen (insbesondere Wüstensand, Meersand) bereitgestellt werden. Dieser Sand, der weitgehend aus SiO_2 besteht, wird gemäß der 1. Alternative direkt mit Fluorwasserstoff (HF) (extern) umgesetzt, wobei SiF_4 (Siliciumtetrafluorid) durch Zusatz von Schwefelsäure zur entstehenden Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) ausgetrieben wird.



5

SiO₂ wird mit HF gemischt, und H₂SO₄ wird unter Rühren eingetropft. Je nach Zugabegeschwindigkeit entsteht zwischen 0°C und Raumtemperatur SiF₄. Durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 80°C wird der SiF₄-Austrieb aus einem Vorratsgefäß vervollständigt. Das gewonnene SiF₄ fällt als farbloses Gas an, das durch Umkondensation oberhalb seines Sublimationspunktes (-95,5°C) weiter aufgereinigt werden kann. Alle die sich aus den Verunreinigungen des Sandes (SiO₂) ergebenden Alkali-, Erdalkali-, Al-Fluoride u.a. bleiben als feste Produkte der HF-Umsetzung zurück bzw. reagieren mit zuge-setzter H₂SO₄ zu den Sulfaten und können als Feststoffe ab-getrennt werden (können nach Aufarbeitung produktspezifi-schen Verwendungen zugeführt werden).

Bei der 2. Alternative wird Sand (SiO₂) mit Alkalimetall-fluorid (AF), vorzugsweise Natriumfluorid, gemischt, und es wird Schwefelsäure zugetropft (in situ-Verfahren). Dabei entsteht der HF in situ und reagiert mit dem SiO₂ sofort zum SiF₄ und Alkalimetallsulfat, vorzugsweise Natriumsul-fat, ab.

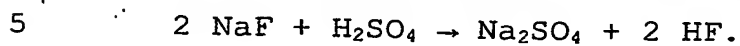
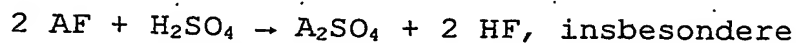
In Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das ge-wonnene SiF₄ nach „Selbstreinigung“ in einem Reaktor (Dreh-reaktor, Dünnschichtverdampfer, Gegenstromverfahren) mit blankem Alkalimetall (A), vorzugsweise mit Natrium, oder mit Alkalimetалldampf (vorzugsweise Natriumdampf) unter

Sauerstoffausschluß und Wasserausschluß zur Reaktion gebracht (mitunter unter Flammenerscheinung). Dabei wählt man je nach Ansatzgrößen folgende Bedingungen:

- 5 Für kleinere Ansätze in einer Flüssig/Gas-Reaktion (flüssiges Natrium, gasförmiges SiF_4) Drücke zwischen 350 und 760 Torr bei Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 250°C. Dabei steigt die Reaktionstemperatur auf ca. 900°C an. Technische Anlagen werden zwischen 500 und 1000°C (Dampf/Dampf-Reaktion) gefahren. Dabei entstehen graubraunes, fein pulverisiertes amorphes Silicium und Natriumfluorid. Durch Aufschmelzen der Reaktionsmischung auf ca. 1000°C (Smp. NaF 993°C) und Abpressen bzw. Zentrifugieren von geschmolzenem Natriumfluorid oder Auswaschen mit Wasser werden das Alkali-
- 10 lifluorid (Natriumfluorid, stark wasserlöslich) und das Si-Pulver (nicht wasserlöslich) getrennt, ggf. wird auch leicht sauer aufgearbeitet. Von der Lösung wird Wasser abdestilliert (oder unter Vakuum abkondensiert), und es bleibt festes Alkalimetallfluorid (Natriumfluorid) zurück.
- 15 Das Si-Pulver wird getrocknet und der weiteren Verwendung zugeführt, je nach Verwendungszweck ggf. weiter aufgereinigt.
- 20

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird des weiteren das
- 25 gemäß Schritt b. gewonnene AF, vorzugsweise NaF, mit Schwefelsäure zu HF und A_2SO_4 , vorzugsweise Natriumsulfat, aufgespalten. Der bei diesem Verfahren gewonnene HF wird wieder in den Kreislauf eingebracht und in Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung von SiF_4 eingesetzt.
 - 30

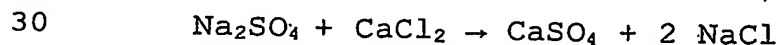
Somit wird aus dem Alkalimetallfluorid durch Umsetzung mit Schwefelsäure der Fluorwasserstoff zurückgewonnen:



Dazu wird festes Alkalimetallfluorid vorgelegt, und es wird konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren zugetropft. Dabei entweicht gasförmiger HF und wird über einen Kühler auskondensiert. Festes Alkalimetallsulfat bleibt zurück, und HF wird wieder in den Kreislauf eingebracht.

10 In Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gemäß Schritt c. erhaltene A_2SO_4 zu ACl und Erdalkalimetallsulfat umgesetzt, wobei dies vorzugsweise mit Hilfe eines Erdalkalimetallchlorides geschieht. Aus dem gewonnenen ACl wird A, vorzugsweise Na, erhalten, das als Alkalimetall (A) in Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Ferner wird aus dem Erdalkalimetallsulfat Schwefelsäure gewonnen, die in Schritt e. des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird. Dieser Verfahrensteil wird später im einzelnen erläutert.

20 Vorzugsweise wird das gebildete Alkalimetallsulfat als wäßrige Lösung mit wäßriger Calciumchloridlösung umgesetzt. Schwer lösliches Calciumsulfat (Gips) fällt aus, und Kochsalz bleibt in Lösung. Insbesondere findet folgende Reaktion statt:

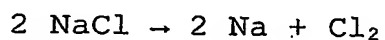


100102 10°

Feststoff und Lösung werden durch Filtration voneinander getrennt.

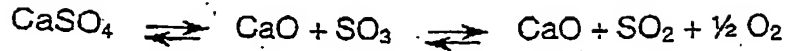
Vorzugsweise wird das gemäß Schritt a. des erfindungsgemä-
5 Ben Verfahrens erzeugte Wasser elektrolytisch in O₂ und H₂
aufgespalten, und der gewonnene H₂ wird zur Herstellung von
HCl (Chlorwasserstoff) eingesetzt, der mit einem Erdalkali-
metalloxid zum Erdalkalimetallchlorid umgesetzt wird, das
mit dem gemäß Schritt e. erhaltenen A₂SO₄ zur ACl-Gewinnung
10 verwendet wird.

Das erhaltene ACl, vorzugsweise NaCl (Kochsalzlösung), wird
durch Destillation/Kondensation von Wasser befreit, und fe-
stes ACl, insbesondere NaCl, wird in der Schmelze der her-
15 kömmlichen Chlor-Alkali-Elektrolyse unterzogen:

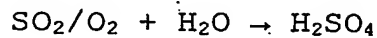


Damit wird das Alkalimetall (Natrium) für die SiF₄-
20 Reduktion gemäß Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens
wieder in den Kreislauf eingebracht.

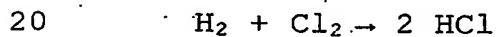
Die gemäß Schritt c. des erfindungsgemäßen Verfahrens ver-
wendete Schwefelsäure wird vorzugsweise durch Umsetzung des
25 gemäß Schritt e. erhaltenen A₂SO₄ mit einem Erdalkalichlo-
rid gewonnen, und das Erdalkalimetallsulfat wird in SO₂ und
O₂ aufgespalten, und diese beiden Bestandteile werden mit
Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt. Wie erwähnt, wird vor-
zugsweise Calcium als Erdalkalimetall verwendet. Dabei wird
30 Calciumsulfat bei Temperaturen oberhalb 800°C in Ca-Oxid
und SO₃ bzw. SO₂/O₂ zersetzt:



Die Mischung SO_2/O_2 wird nach dem Bleikammer- oder Kontakt-
 5 verfahren in herkömmlicher Technologie zur Schwefelsäure
 aufgearbeitet:



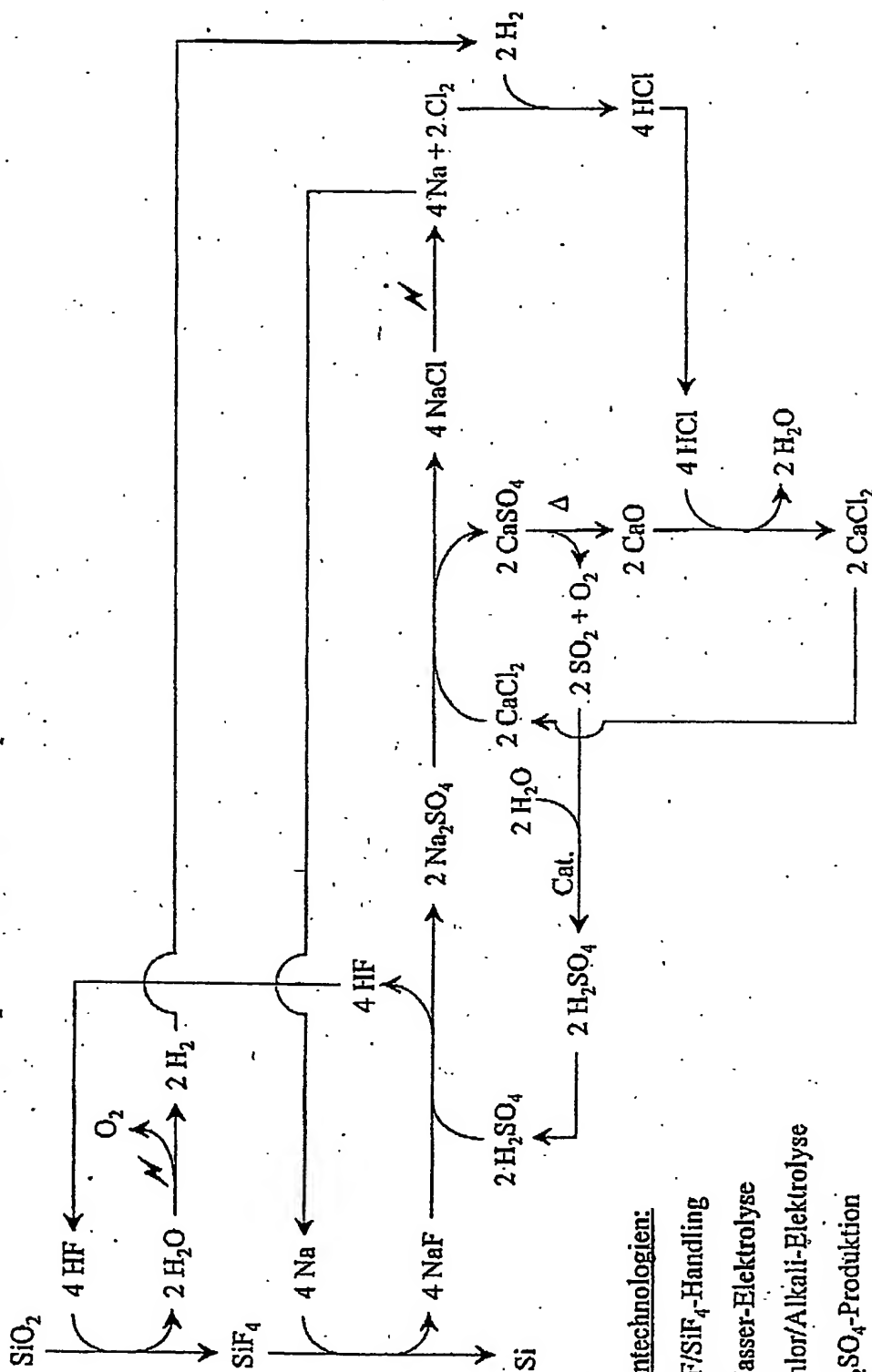
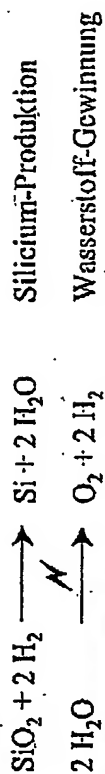
10 Das vorstehend erhaltene Erdalkalimetalloxid bzw. -hydro-
 xid, insbesondere Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid, wird
 mit wäßriger Salzsäurelösung zum Erdalkalimetallchlorid,
 insbesondere Calciumchlorid, umgesetzt. Das Erdalkalime-
 tallchlorid wird dann in der vorstehend beschriebenen Weise
 15 wieder im Prozeß verwendet. Die benötigte Salzsäure wird in
 herkömmlicher Technologie aus dem bei der Chlor-Alkali-
 Elektrolyse gewonnenen Chlorgas und Wasserstoff erzeugt.
 Der dazu benötigte Wasserstoff wird von



außen in den Prozeß eingebracht und kann beispielsweise aus
 der elektrolytischen Wasserzerlegung des gemäß Schritt a.
 des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Prozeßwassers
 25 gewonnen werden: $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren als Gesamt-
 prozeß ausgebildet, der in der folgenden Darstellung A ge-
 zeigt ist.

Produktion von hochreinem amorphem Silicium



Kerntechnologien:

- HF/SiF₄-Handling
- Wasser-Elektrolyse
- Chlor/Alkali-Elektrolyse
- H₂SO₄-Produktion
- HCl-Gewinnung
- „Zement-Technologie“

DARSTELLUNG A

13

Durch diesen Prozeß wird zusammenfassend die technisch nicht verifizierte Reduktion des SiO_2 mit Wasserstoff realisiert. Die SiO_2 -Elektrolysen, die prozeßtechnisch (noch) nicht durchführbar sind, werden auf die großtechnisch ausgereifte Chlor-Alkali-Elektrolyse zurückgeführt. Dadurch wird (neben der katalytischen H_2SO_4 -Darstellung) die für den Gesamtprozeß benötigte elektrische Energie zugeführt. Da der Down-Prozeß (Downs-Zelle: Stahlbehälter, Graphit-Anode, Eisenkathode, Spannung ca. 7 V, Stromausbeute ca. 90%, Reaktionstemperaturen ca. 600 - 800°C, 10 - 11 kWh pro kg Na) unter moderaten Bedingungen abläuft, können elektrische und chemische Energien ggf. auch photovoltaisch bzw. solarthermisch unter Nutzung erneuerbarer Energien zugeführt werden. Gleiches gilt für die vorlaufend erwähnte Wasserelektrolyse.

Der Gesamtprozeß läuft auch unter Verwendung von Kalium anstelle von Natrium (bei ca. Raumtemperatur bis 80°C zur SiF_4 -Reduktion) ab. Jedoch ist Kalium teurer, und es muß ein weiterer Reaktionsschritt $\text{KCl} + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{K}$ in den Kreislauf eingeführt werden. Der Vorteil hier: Aus der Reaktion von Kochsalz mit CaCO_3 läßt sich großtechnisch interessantes Soda als Nebenprodukt produzieren. $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$. Ca-Chlorid wird in den Prozeß zurückgeführt.

Mit diesem Prozeß wird „solar-grade“, amorphes Siliciumpulver gewonnen, das zur Erzeugung von Siliciumnitrid und hochdisperser Kieselsäure Verwendung finden kann. Durch gezielte Kristallisation wird Halbleiter-Silicium zugänglich. Der Einsatz zur Müller-Rochow-Synthese ist vorteilhaft.

41

14

Selbstverständlich kann dieses so produzierte Silicium auch als „Energieträger und Energiespeicher“ eingesetzt werden.

- Der erfindungsgemäße Gesamtprozeß hat den weiteren Vorteil,
- 5 daß man in den einzelnen Verfahrensstufen auf bekannte und bewährte Kerntechnologien zurückgreifen kann, nämlich:

HF/SiF₄-Handling

Wasser-Elektrolyse

- 10 Chlor/Alkali-Elektrolyse

H₂SO₄-Produktion

HCl-Gewinnung

Zement-Technologie.

- 15 Insbesondere durch die Umsetzung von Na₂SO₄ mit CaCl₂ zu Kochsalz gelangt man zu der bewährten Chlor/Alkali-Elektrolyse.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.